Ueber

einige tetrahydrirte Amine

der Naphtalinreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

von

Hermann Helwig

aus Gross-Vahlberg (Braunschweig).

Göttingen 1888.

Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei

(W. Fr. Kästner).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548316_0089

Meinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Eug. Bamberger, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. von Baeyer für die Theilnahme, die er stets meinen Arbeiten entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen.

I.

Gelegentlich der von Bamberger[1]) angestellten Versuche, α- und β-Naphtonitril nach der Wischnegradski-Ladenburg'schen Methode durch Natrium und Aethylalkohol in das zugehörige Naphtobenzylamin überzuführen zeigte es sich, dass nicht diese Basen selbst, sondern ihre Wasserstoffadditionsprodukte, die Tetrahydronaphtobenzylamine entstanden.

Da diese die Vertreter der bis dahin nicht bekannten Klasse der hydrirten primären Basen waren, so hatte es ein besonderes Interesse, auch die Derivate derselben näher kennen zu lernen und die Constitution der Muttersubstanzen zu ermitteln.

α-Tetrahydronaphtobenzylamin und seine Derivate sind schon von Bamberger und Lother[2]) beschrieben worden, ebenso das β-Tetrahydonaphtobenzylamin selbst von Bamberger und Boekmann[3]) daher lag es mir daran, die Derivate des letzteren einer nähern Untersuchung zu unterziehen und zu ermitteln, welche Stellung die addirten Wasserstoffatome im Naphtalinkern einnehmen.

---

1) Bamberger, Berl. Ber. XX, 1702.
2) Bamberger und Lother, Berl. Ber. XX, 1703.
3) Bamberger und Boekmann, Berl. Ber. XX, 1711.

Das als Ausgangsmaterial verwandte Tetrahydro-β-naphtobenzylamin wurde in folgender Weise dargestellt: 10 g β-Naphtonitril wurden in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler in 100 g absolutem Aethylalkohol in der Wärme gelöst und in die kochende Lösung allmählich 10 g Natrium in bohnengrossen Stücken eingetragen und die Flüssigkeit im Sieden erhalten, bis sich das Natrium unter Wasserstoffentwicklung gelöst hatte. Die anfangs gelb gefärbte, klare Lösung wurde trübe unter Abscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlages, der sich beim Erkalten der Flüssigkeit zu Boden setzte. Hierbei wurde auch die ganze Masse zähflüssig und schliesslich fest; hat man umzufüllen, so giesst man daher zweckmässig noch heiss um. Alsdann wurden mit Wasserdampf die flüchtigen Reaktionsprodukte übergetrieben, mit Salzsäure angesäuert und eingeengt. Beim Ansäuern wurde die trübe Flüssigkeit klar unter Zurücklassung einiger Oeltröpfchen die aus Dihydonaphtalin bestanden und welche, da sie für mich von keinem Interesse waren, beim Eindampfen verflüchtigt wurden; bei letzterer Operation hinterblieb ein weisses Salz, das in büscheligen Blättchen auskrystallisirte. Die Krystallmasse wurde nun mit Natronlauge versetzt und die hierdurch abgeschiedene Base mit Aether aufgenommen, die aetherische Lösung mit Aetzkali getrocknet, der Aether vertrieben und die hinterbliebene freie Base destillirt. Dieselbe ging bei 270° als ein Oel über, das einen ammoniakartigen Geruch und schwache Fluorescenz besass und weder im Vacuum noch in Kältemischung Neiguug zum Erstarren zeigte.

Die bei der Dampfdestillation im Kolben hinterbliebenen Produkte bestanden zum grössten Theil aus Naphtoëamid und β-Naphtoësäure, welche letztere aus ihrer Lösung durch Salzsäure abgeschieden, jedoch keiner nähern Untersuchung unterzogen wurde, weil sie schon von Bamberger und Boekmann[1]) untersucht ist.

Derivate des Tetrahydro-β-naphtobenzylamins.

Phenyl-β-tetrahydronaphtobenzylharnstoff.

$$CO<\begin{matrix}NH\,(C_6H_5)\\NH\,(CH_2C_{10}H_{11})\end{matrix}$$

3 g Tetrahydro-β-naphtobenzylamin wurden in Benzol gelöst und zu dieser Lösung 3 g Phenylcyanat ebenfalls in Benzol gelöst hinzugefügt; hierbei entstand ein weisser Niederschlag, der sich in sternförmigen Büscheln abschied. Derselbe ist sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, schwer löslich in Wasser.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildete derselbe feine glasglänzende Nädelchen, die bei 141° schmolzen.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat: 0,1484 g Substanz gaben 13,4 cc. N bei t = 11° und B = 725 mm. Gefunden N = 10,26 %.

Berechnet für $CO<\begin{matrix}NH\,(C_6H_5)\\NH\,(CH_2C_{10}H_{11})\end{matrix}$ N = 10,03 %.

Phenyl-β-tetrahydronaphtobenzylsulfoharnstoff.

$$CS<\begin{matrix}NH\,(C_6H_5)\\NH\,(CH_2C_{10}H_{11})\end{matrix}$$

Eine Lösung von 3 g Tetrahydro-β-naphtobenzylamin

---

1) Bamberger und Boekmann, Berl. Ber. XX, 1712.

in Benzol gab mit 3 g Phenylsenföl (in Benzol gelöst) versetzt weisse Krystallblättchen, welche sich bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol als glasglänzende, rosettenförmig gruppirte Prismen abschieden. Dieselben sind leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol und Chloroform; ihr Schmelzpunkt liegt bei $139^1/_2$—140^0. Einer Stickstoffanalyse unterworfen gaben 0,1813 g Substanz 15,3 cc. N bei $t = 9^0$ und $B = 722$ mm.

Gefunden $N = 9{,}63\ ^0/_0$.

Berechnet für $CS<^{NH(C_6H_5)}_{NH(CH_2C_{10}H_{11})}$. $N = 9{,}48\ ^0/_0$.

Tetrahydro-β-naphtobenzylcarbaminsäure-methylester.

$$CO<^{OCH_3}_{NH(CH_2C_{10}H_{11})}.$$

Beim Versetzen einer Lösung von 3 g Tetrahydro-β-naphtobenzylamin in Benzol mit einer Lösung von 1 g Chlorkohlensäure-methylester in Benzol wurde salzsaures Tetrahydro-β-naphtobenzylamin abgeschieden. Dieses wurde abfiltrirt und aus dem Filtrat schied sich nach längerem Stehen eine gelb gefärbte syrupöse Masse ab, die nach weiterer Zeit zu braunen Warzen erstarrte. Dieselben wurden in warmem Methylalkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle einige Zeit gekocht und abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben weisse Blättchen, die durch Aufstreichen auf Thon von etwas noch anhaftendem Harze befreit wurden. Der Schmelzpunkt der Blättchen liegt zwischen 186^0 und 190^0.

Wegen zu geringer Ausbeute musste von einer Ana-

lyse des Reaktionsproduktes jedoch Abstand genommen werden.

Ditetrahydro-β-naphtobenzylharnstoff.

$$CO<\begin{matrix}NH\,(CH_2\,C_{10}\,H_{11})\\NH\,(CH_2\,C_{10}\,H_{11})\end{matrix}.$$

3 g salzsaures Tetrahydro-β-naphtobenzylamin wurden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g isocyansaurem Kali in wenig Wasser versetzt. Hierbei entwich etwas Cyansäure, da das salzsaure Salz der Base überschüssige Säure enthielt. Die klar gebliebene Flüssigkeit wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen und filtrirt. Aus dem erkalteten Filtrat schieden sich nach einiger Zeit kleine weisse Krystalle in geringer Menge ab. Dieselben wurden abfiltrirt und bildeten aus Alkohol umkrystallisirt seideglänzende Nadeln, die zu dendritischen Büscheln angeordnet waren und bei 134° schmolzen. Aus dem eingeengten Filtrat fielen nun Krystalle aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt sich als atlasglänzende weisse Blättchen abschieden, deren Schmelzpunkt bei 225,5—226° lag. Die Analyse dieser letzten Substanz, von der 0,1460 g Substanz bei einer Temperatur t = 9°, dem Barometerdruck B = 711 mm ein Volum V = 10,2 cc N lieferte, lässt die Vermuthung zu, dass dieser Körper die Formel $CO\,(NH\,CH_2\,C_{10}\,H_{11})_2$ hat, der 8,05 % N besitzt, während der gefundene Werth 7,67 % N ergiebt.

Um nun den erwarteten

Monotetrahydro-β-naphtobenzylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\,(CH_2\,C_{10}\,H_{11})\end{matrix}$$

zu erhalten, wurde der Versuch in folgender Weise wiederholt: 2,3 g salzsaures Tetrahydro-β-naphtobenzylamin, die vorher längere Zeit zur Vertreibung der anhaftenden Salzsäure im Luftbade auf 120° erhitzt waren, wurden in Wasser gelöst und zu der jetzt neutralen Lösung 0,95 g isocyansaures Kali in Wasser gelöst hinzugefügt. Die Flüssigkeit blieb klar, zeigte jedoch schwache Opalescenz und wurde nun auf dem kochenden Wasserbade eingeengt; hierbei schied sich ein Brei von Krystallblättchen ab, der abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Aus heissem Wasser umkrystallisirt schied sich der Harnstoff in weissen atlasglänzenden Blättchen ab, die bei 135—135,5° schmolzen. Hieraus kann man schliessen, dass die beim vorigen Versuch zuerst erhaltenen Krystalle mit den jetzt ausschliesslich entstandenen identisch waren. Die letzteren sind sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in Wasser, Benzol und Aether, schwer in Ligroin. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1862 g Substanz lieferten 23,7 cc N bei t = 12° und B = 714 mm. N gefunden = 14,1 %.

Berechnet für $CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\,(CH_2\,C_{10}\,H_{11})\end{matrix}$. N = 13,76 %.

Tetrahydro-βnaphtobenzyldithiocarbaminsaures Tetrahydro-β-naphtobenzylamin.

$$CS\begin{cases}NH\,(CH_2\,C_{10}\,H_{11})\\SH\,NH_2\,CH_2\,C_{10}\,H_{11}\end{cases}.$$

4 g salzsaures Tetrahydro-β-naphtobenzylamin wurden in Wasser gelöst und durch Zusatz von Natronlauge zu der Lösung des salzsauren Salzes die freie Base abgeschieden. Dieselbe wurde mit Aether extrahirt, die aetherische Lösung durch Waschen mit Wasser von der Natronlauge befreit, filtrirt, mit Aetzkali getrocknet und mit 1,5 g aethergelöstem Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung tropfenweise versetzt. Hierbei wurde die Lösung milchig trübe, indem sich das sulfocarbaminsaure Salz in harzigen Flocken abschied, die beim Reiben der Gefässwandung mit einem Glasstab krystallinisch wurden. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und über conc. Schwefelsäure getrocknet; derselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol schieden sich dendritisch angeordnete glasglänzende Krystalle ab, die bei 128° unter Gasentwicklung schmolzen.

0,1257 g Substanz exsiccatortrocken gaben 8,1 cc N bei B = 711 mm und t = 13°. Gefunden N = 7,12 %.

Berechnet für $CS\begin{cases}NH\,CH_2\,C_{10}\,H_{11}\\SH\,NH_2\,CH_2\,C_{10}\,H_{11}\end{cases}$. N = 7,04 %.

Ditetrahydro-β-naphtobenzylsulfoharnstoff.

$$CS\begin{cases}NH\,CH_2\,C_{10}\,H_{11}\\NH\,CH_2\,C_{10}\,H_{11}\end{cases}$$

Das erhaltene tetrahydro-β-naphtobenzyldithiocarbaminsaure Tetrahydro-β-naphtobenzylamin wurde in

Alkohol unter Erwärmen gelöst und auf dem siedenden Wasserbade unter bisweiligem Nachfügen von Alkohol solange gekocht, bis die durch den Geruch und Bleipapier nachgewiesene Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Die klare Lösung wurde alsdann heiss filtrirt, und nun schieden sich beim Erkalten des Filtrats aus demselben rosettenförmig gruppirte, weisse Krystallnadeln ab, welche sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol und verdünntem Alkohol, weniger leicht in Aether, unlöslich in Wasser waren. Aus Alkohol unkrystallisirt schied sich der Sulfoharnstoff in perlmutterglänzenden Blättchen ab, die bei 142,5—143° schmolzen.

0,1182 g Substanz gaben 8,4 cc N bei t = 12° und B = 718 mm. N gefunden = 7,96 %.

Berechnet für $CS<^{NH\,CH_2\,C_{10}\,H_{11}}_{NH\,CH_2\,C_{10}\,H_{11}}$. N = 7,7 %.

Acetyl-tetrahydro-β-naphtobenzylamin.

$CH_3\,CO\,NH\,CH_2\,C_{10}\,H_{11}$.

6 g salzsaures Tetrahydro-β-naphtobenzylamin, 3 g geschmolzenes essigsaures Natrium und 6 g Essigsäureanhydrid wurden in einem Rundkölbchen mit Steigerohr 2½ Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt und das Reactionsproduct zur Zerstörung von unverändertem Essigsäureanhydrid mit warmem Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein braungefärbtes Oel ab, das zuerst auf der Flüssigkeit schwamm, jedoch beim weiteren Verdünnen der Lösung und Versetzen mit Ammoniak untersank. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Kalium-

carbonat getrocknet. Da die nach dem Vertreiben des Aethers zurückbleibende Flüssigkeit bei 360° noch nicht überging, so wurde dieselbe ohne Thermometer destillirt. Das Destillat war im durchfallenden Lichte goldgelb, im auffallenden dunkel oliv gefärbt, besass einen dem Acetamid ähnlichen Geruch, wurde beim Erkalten zähflüssig und war nach viertägigem Stehn im Vacuum fest geworden, indem sich die ganze Masse in wavellitförmigen Krystallen abgeschieden hatte. Durch Aufstreichen auf Thon wurde etwas anhaftendes Oel entfernt und die weisse pulverige Masse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei schied sich das Acetyl-tetrahydro-β-naphtobenzylamin wieder als Oel ab, das nach eintägigem Stehn im luftverdünnten Raum wieder krystallisirte. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Alkohol, leicht in warmem Wasser und heissem Ligroin. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen wurde dasselbe weich bei 62° und schmolz bei 64—65°.

0,1613 g Substanz gaben 10,5 cc. N. bei t = 10° und B = 711 mm. Gefunden N = 7,28%. Berechnet für $CH_3\,CO\,NH\,CH_2\,C_{10}\,H_{11}$ N = 6,92%.

Einwirkung von Brom auf die Acetylverbindung.

1 g Acetyl- tetrahydro-β-naphtobenzylamin wurde in etwas Chloroform in der Kälte gelöst und unter Kühlung tropfenweise 0,9 g Brom in 6 cc Chloroform gelöst hinzugefügt.

Die Farbe des Broms verschwand dabei nicht, auch wurde keine Bromwasserstoffentwicklung und kein Erwärmen der Flüssigkeit wahrgenommen. Nach einigem Stehen wurde die Masse in ein Schälchen gegossen und das Chloroform verdunstet. Die zurückbleibende, zähflüssige, gelblich gefärbte Masse wurde mit etwas Aether zu einem dünnen Brei angerührt und in's Vacuum verbracht; der Aether verdunstete sofort und nach einiger Zeit war die ganze Masse krystallinisch erstarrt bis auf einen kleinen Rest zäher, dunkel orange gefärbter Flüssigkeit, in die die feste hellgelbe Masse eingelagert war. Dieselbe wurde mit wenig Alkohol digerirt der die grösste Menge Oel aufnahm und auf Thon von dem letzten öligen Nebenproduct befreit, darauf in Aether gelöst und die aetherische Lösung mit schwefliger Säure gewaschen, wobei die gelbe Farbe der Lösung gänzlich verschwand. Der Aether der abgehobenen Schicht wurde verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und mit Aetzkali versetzt. Das Kali löste sich im Alkohol auf ohne Bromkalium abzuscheiden, sodass angenommen werden muss, dass sich kein Brom additionell an die Acetylverbindung angelagert haben kann.

„Oxydation der Base."

Zu etwa 4 g des in Wasser suspendirten Tetrahydro-β-naphtobenzylamins wurden zur Gewinnung von Oxydationsproducten nach und nach kleine Quantitäten einer fünfprocentigen Kaliumpermanganatlösung gesetzt. Bei dieser Operation erwärmte sich anfangs die Flüssigkeit

ein wenig, indem zugleich die rothe Farbe des Permanganats verschwand.

Beim weiteren Zusatz des Oxydationsmittels verlangsamte sich das Verschwinden der rothen Färbung immer mehr, auch wurde kein Erwärmen mehr wahrgenommen, jedoch reichlich abgeschiedener Braunstein am Boden des Kolbens bemerkt. Als die Reaction soweit beendet war, dass die zugesetzte Kaliumpermanganatlösung nach 3 Tagen noch auf Filtrirpapier einen rothen Fleck erzeugte, wurde der überschüssig zugefügte Theil durch etwas Alkohol entfärbt und die Flüssigkeit aufgekocht, hierbei konnte durch Lakmus- und Curcumaepapier sowie durch den Geruch das Entweichen von Ammoniakdämpfen nachgewiesen werden. Jetzt wurde vom Braunstein abfiltrirt, dieser noch einige Male mit Wasser ausgekocht, die einzelnen Auszüge vereinigt, genau neutralisirt und eingeengt, darauf die Lösung alkalisch gemacht und zur Entfernung etwa unzersetzter Base mit Aether ausgeschüttelt. Da jedoch dieser Aether beim Verdunsten keinen Rückstand hinterliess, muss die Zerstörung der sämmtlichen angewandten Base angenommen werden.

Zur Gewinnung der entstandenen Oxydationsproducte wurde nun die Flüssigkeit angesäuert und wieder mit Aether ausgeschüttelt; hierbei ging ein Körper in Lösung, der nach dem Verdunsten des Aethers als schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver hinterblieb. Dasselbe wurde aus Alkohol und dann einige Male aus Wasser umkrystallisirt, die Lösung mit reiner Thierkohle längere Zeit gekocht, um Verunreinigungen und Spuren von Harz zu entfernen und filtrirt. Aus dem

Filtrat schieden sich schöne durchsichtige Krystalle ab, die auf Thon getrocknet bei 183—185° schmolzen, indem sich bei letzterer Temperatur ein deutliches Entstehen von Gasblasen bemerkbar machte. Dieses deutete darauf hin, dass der erhaltene Körper Phtalsäure sei, welche Vermuthung auch bestätigt wurde, denn mit Resorcin erhitzt gab die mit Wasser ausgelaugte Schmelze auf Zusatz von Ammoniak eine prachtvolle Fluoresceïnreaction. Zur Beibringung eines weiteren Beweises wurde das erhaltene Oxydationsproduct sublimirt, wobei das Phtalsäureanhydrid sich in schönen, langen, glasglänzenden Nadeln absetzte, die durch ihren bei 128° liegenden Schmelzpunkt als solches charakterisirt wurden.

Die erschöpfend ausgeätherte wässerige Flüssigkeit wurde mit Natronlauge genau neutralisirt, etwas eingeengt und mit Kupfervitriollösung versetzt, um die eventuelle Bildung von Amidosäuren nachzuweisen. Beim weiteren Eindampfen schieden sich aus der Flüssigkeit Krystalle von schwefelsaurem Kalium aus, welche abfiltrirt eine grüne Farbe zeigten. Nachdem dieselben bis zum Verschwinden der grünen Färbung mit kaltem Wasser gewaschen waren, schieden sich aus dem Waschwasser kleine organische Kryställchen ab, welche auf die Entstehung von Nebenprodukten hindeuteten. Das erhaltene Produkt war jedoch in so geringer Menge entstanden, dass es zu einer Identificirung desselben nicht ausreichte.

Bei der fractionirten Krystallisation der oben erwähnten Phtalsäure wurde noch eine Säure bemerkt, welche einen andern Schmelzpunkt als die Phtalsäure

besass; um nun dieselbe in grösseren Mengen zu erhalten, wurde die Oxydation in folgender Weise wiederholt.

13 g salzsaures Tetrahydro-β-napthobenzylamin wurden in warmem Wasser gelöst, in der Kälte eine wässerige Lösung von 4 g Aetzkali hinzugefügt und darauf mit wassergelöstem kohlensauren Natron versetzt. Hierbei schied sich die Base in kleinen, im Wasser suspendirten Oeltröpfchen ab, die sich nach einiger Zeit zu einer öligen Schicht am Boden des Kolbens vereinigten. Die Flüssigkeit wurde nun mit Eiswasser gekühlt und mit 33 g Kaliumpermanganat in 3 procentiger Lösung versetzt unter gutem Umschütteln und in kleinen Portionen, so dass erst nach jedesmaligem völligen Verschwinden der Rothfärbung eine neue kleine Quantität der Chamäleonlösung zugesetzt wurde. Nachdem die Oxydation beendet war, wurde der abgeschiedene Braunstein abfiltrirt, mehrere Male mit heissem Wasser extrahirt, das Filtrat genau neutralisirt mit den ebenfalls neutralisirten Auszügen vereinigt, eingeengt und von dem in der Hitze noch abgeschiedenen Mangansuperoxyd abermals abfiltrirt. Alsdann wurde die Lösung mit viel concentrirter Salzäure stark sauer gemacht und bis zur völligen Erschöpfung mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde zur Trockne gebracht und hinterliess einen Rückstand, der aus weissen krystallinischen Blättchen bestand, die durch gelb gefärbte harzige Producte verunreinigt waren. Die ganze Masse wurde auf Thon getrocknet, darauf in heissem Wasser gelöst, die Lösung einige Zeit mit Thierkohle durchgekocht und das Filtrat der fractionirten Krystallisation unterworfen. Eine Probe der Krystalle der ersten Fraction wurde

mit Resorcin erhitzt, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und Ammoniak hinzugefügt; sofort machte sich eine sehr deutliche Fluoresceïnreaction bemerkbar, welche auf das Vorhandensein von Phtalsäure unter den Krystallen schliessen liess. Die Krystalle der zweiten Fraction zeigten den Schmelzpunkt 169°; da dieselben analog der durch Bamberger a. R. Müller[1]) ausgeführten Oxydation des Tetrahydro-β-naphtylamins, welche o-Hydrozimmtcarbonsäure ergab, erhalten worden waren, so durfte ich auch hier deren Entstehen vermuthen. Aus diesem Grunde wurde die Krystallmasse in folgender Weise behandelt: Die trocknen Krystalle wurden zu einem feinen Pulver verrieben und mit etwas mehr als der auf o-Hydrozimmtcarbonsäure berechneten Menge Phosphorpentachlorids im Wasserbade erwärmt bis die Reaction der Chloridbildung eintrat; nachdem dieselbe beendet, wurde tropfenweise Alkohol zugefügt bis sich die Flüssigkeit nicht mehr erwärmte, die Umsetzung des Chlorides in den Aethylaether also beendet war, und nun mit Wasser versetzt. Hierbei hatte sich ein gelb-braun gefärbtes Oel[2]) gebildet, welches abgehoben und mit Aether aufgenommen wurde. Die aetherische Lösung wurde mit Sodalösung, welche einen Theil der gelben Färbung wegnahm, dann mit Wasser gewaschen, abgehoben und der Aether verdunstet. Das zurückbleibende, dicke, gelbliche Oel wurde mit Natron-

1) Bamberger b. R. Müller Berl. Ber. XXI, 1120.

2) Ich hatte mich vorher durch einen Versuch mit reiner Phtalsäure davon überzeugt, dass diese bei derselben Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Alkohol kein Oel abscheidet d. h. keinen Ester liefert.

lauge und einigen Tropfen Alkohol verseift unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Das in Wasser gelöste Natronsalz wurde nun durch Schwefelsäure in die freie Säure verwandelt, diese mit Aether extrahirt und der Aether verdunstet; hierbei hinterblieben Krystalle, aus deren mit Thierkohle gekochter Lösung sich Kryställchen ausschieden, die zu baumförmigen Strahlen angeordnet waren und den Schmelzpunkt 166° zeigten.

Da sich bei der Ueberführung des Esters der o-Hydrozimmtcarbonsäure in die Säure und dem Extrahiren derselben mit Aether Verluste kaum vermeiden lassen, die Krystalle der letzten Fraction auch aus fast reiner o-Hydrozimmtcarbonsäure zu bestehen schienen, so wurden diese noch einige Male aus Wasser umkrystallisirt und lieferten dann ein Produkt, das scharf bei 165—166° schmolz. Zur weiteren Identificirung der Säure wurde dieselbe in Ammoniak gelöst, indem ein Ueberschuss desselben möglichst vermieden, eventuell ein solcher durch Kochen der Lösung entfernt wurde. Auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der Lösung dieses neutralen Ammoniumsalzes entstand ein flockiger, weisser Niederschlag des o-hydrozimmtcarbonsauren Silbers, das sich beim Erwärmen desselben zusammenballte und zu Boden setzte. Dasselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet; bei letzterer Operation scheidet sich am Licht leicht etwas metallisches Silber ab, weshalb es vortheilhaft ist, dieselbe unter Lichtabschluss vorzunehmen. Die Analyse ergab etwas zuviel Silber, was einerseits der theilweisen Zersetzung, andererseits wohl einer kleinen Menge noch beigemengten phtalsauren Silbers zuzuschreiben ist.

I. 0,0885 g. Substanz ergaben 0,0475 g. Silber.
II. 0,0951 g. Substanz ergaben 0,0509 g. Silber.

Ag. berechn. für $C_6H_4 < \begin{matrix} COO\,Ag \\ CH_2-CH_2-COO\,Ag \end{matrix}$ = 52,94%.

Gefunden I Ag. — 53,67%. II Ag. — 53,52%.

Constitution des Tetrahydro-β-naphtobenzylamins.

Da die Constitution des β-Naphtobenzylamins hinlänglich bekannt ist, so kam es hier nur darauf an zu erforschen, welche Stellung die vier eintretenden Wasserstoffatome in der Muttersubstanz einnehmen. Die Möglichkeit war eine zweifache: entweder konnten sich die Wasserstoffatome auf beide Kerne vertheilen, oder sie traten nur in einen derselben ein; ist letzteres der Fall, so fragte es sich, welcher Kern ist der bevorzugte, der die Seitenkette tragende oder der andere. Zur Entscheidung des ersten Theiles der Frage führte der von Bamberger und Lother [1]) angegebene Weg zur Erkennung der partiell hydrirten Basen, welche Brom additionell aufnehmen und durch Behandlung mit alkoholischem Kali in Gestalt von Bromwasserstoff leicht wieder abspalten. Da nun das Tetrahydro-β-naphtobenzylamin, wie oben gezeigt wurde, kein Brom addirte, so gehörte dasselbe nicht zu der Klasse der partiell hydrirten Körper, sondern seine vier aufgenommenen Wasserstoffatome befinden sich nur in dem einen Benzolkerne des Naphtalinmoleküls.

---

1) Bamberger und Lother, Berl. Ber. XXI, 838.

Zur Lösung des zweiten Theiles der Frage führte die Oxydation der Tetrahydrobase. Das Entstehen von Phtalsäure liess schon vermuthen, in welchem Kerne die Wasserstoffatome sich befänden, jedoch leistete erst das Entstehen der o-Hydrozimmtcarbonsäure eine sichere Gewähr dafür, dass der die Seitenkette tragende Kern derjenige ist, in welchen die vier additionellen Wasserstoffatome des Tetrahydro-β-naphtobenzylamins eingetreten sind.

II.

Während man zur Darstellung der tetrahydrirten Napthobenzylamine am besten von den Naphtonitrilen ausgeht, lässt es die von Bamberger [1]) zuerst angewandte Methode des Hydrirens mittelst Amylalkohol und Natrium vortheilhaft erscheinen, die tetrahydrirten Naphtylamine direct aus den nichthydrirten zu gewinnen. Die auf diese Weise dargestellten Tetrahydronaphtylamine zeigten nun in ihrem chemischen Verhalten so grosse Verschiedenheiten, dass dieselben nur eine Folge der verschiedenen Constitution der beiden Körper sein konnten.

Tetrahydro-β-naphtylamin ist eine sehr starke Base, entzieht der Luft begierig Kohlensäure, verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte zu dem entsprechenden Sulfocarbaminat das erst in der Wärme den Sulfoharnstoff liefert und bildet mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe.

Tetrahydro-α-naphtylamin dagegen ist ohne Reaction auf Pflanzenfarbstoffe, vermag keine Kohlensäure zu fixiren, verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff erst in der Wärme, ohne dass es gelingt die Zwischenstufe des Sulfocarbaminats zu fassen und ist der Combination mit Diazokörpern leicht zugänglich.

1) Bamberger, Berl. Ber. XX 2915.

In der That zeigten Bamberger, Müller, Althausse [1]), dass diese auffallenden Verschiedenheiten im chemischen Character der beiden Basen der Stellung der angelagerten Wasserstoffatome zuzuschreiben ist, welche bei der α-Base den stickstofffreien, bei der β-Base den stickstofftragenden Benzolkern aufsuchen. Um nun festzustellen, ob bei der Hydrirung der alkylirten Naphtylamine dieselben eine ähnliche Veränderung des chemischen Charakters erführen und die Wasserstoffatome dieselbe Stellung aufsuchten wie in den nicht alkylirten, wurde als Versuchsobjekt zunächst das Monaethyl-α-naphtylamin $C_{10}H_7NH(C_2H_5)$ gewählt.

Monaethyl-α-napthylamin ist eine schwere, ölige Flüssigkeit, die nach einigem Stehen an der Luft im auffallenden Lichte schön stahlblau, im durchfallenden bräunlich roth erscheint. In der Hitze ist diese Base nicht dichroïsch, sondern ihre Farbe geht vom dunkeln kirschroth mit zunehmender Temperatur in hell orangegelb über. Der Siedepunkt derselben liegt bei einem Barometerdruck von 722,5 mm. bei 303° C. (Th. i. D.).

Das salzsaure Salz bildet weisse Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich sind und aus diesem Mittel umkrystallisirt sich zu Büscheln vereinigt abscheiden.

Das Chloroplatinat bildet gelblich grüne Krystallblättchen, die sich auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des salzsauren Salzes leicht abscheiden.

---

1) Berl. Ber. XXI, 847, 1112, 1786.

Hydrirung des α-Monaethylnaphtylamins.

Die Hydrirung des α-Monaethylnaphtylamins wurde nach der von E. Bamberger[1]) angegebenen Methode in folgender Weise ausgeführt: 10 g α-Monaethylnaphtylamin wurden in 170 g wasserfreiem Amylalkohol gelöst, die Lösung im Kolben mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und in die kochende Flüssigkeit 12 g Natrium auf einmal eingetragen und die Lösung bis zum Verschwinden des Natriums im Sieden erhalten. Die durch den Zusatz des Natriums etwas trübe und orange gewordene Flüssigkeit hellte sich im Laufe der Operation auf, indem zugleich Ammoniak resp. Aethylamin frei wurde, das durch den Geruch und Lackmuspapier erkannt wurde. Nach beendigter Reaction wurde die amylalkoholische Lösung in Wasser gegossen, nach dem Erkalten mit etwas Aether überschichtet, vom Wasser abgehoben und mit reiner concentrirter Salzsäure versetzt bis gerade saure Reaction vorhanden war; dies ist äusserlich schon leicht zu erkennen, da die bläulich fluorescirende amylalkoholische Lösung der Base beim Ansäuren orangegelb, nach einigem Stehen am Licht dann tief dunkelgrau fast schwarz wird. Das beim Ansäuern abgeschiedene Chlornatrium wurde noch entfernt, der Aether und Amylalkohol auf dem Sandbade bis auf etwa $^1/_{10}$ der ganzen Masse abdestillirt und nun zur völligen Vertreibung des Amylalkohols etwa 2 Stunden lang ein kräftiger Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Der zurückbleibende dunkel gefärbte Syrup wurde mit Natronlauge übersättigt, wobei sich ein dun-

1) E. Bamberger, Berl. Ber. XX, 2915.

keles schmutziges Oel abschied, indem sich gleichzeitig die übrige Flüssigkeit aufhellte. Das Oel wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, filtrirt und über Aetzkali getrocknet, darauf der Aether abdestillirt und die hinterbliebene Base fractionirt. Die Hauptmenge derselben ging zwischen 285° und 290° über; beim nochmaligen Destilliren wurde der Siedepunkt bei 286 — 287° (Th. i. D.) gefunden bei einem Barometerdruck von 717 mm.

0,2720 g. Subst. gaben 0,8161 g CO_2 und 0,2325 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NH(C_2H_5)$.	Gefunden:
C = 82,28 %.	C = 81,83 %.
H = 9,71 %.	H = 9,5 %.

Die hydrirte Base ist ein schweres Oel, das etwas nach Dimethylanilin riecht, in alkoholischer Lösung keine Wirkung auf Pflanzenfarbstoffe ausübt und sich nicht mit Kohlensäure verbindet, da nach $1^1/_2$ stündigem Durchleiten von feuchtem Kohlendioxyd durch die ätherische Lösung nach dem Verdunsten des Aethers die tetrahydrirte Base unverändert wiedererhalten wurde.

Die von der amylalkoholischen Lösung (wie oben angegeben) getrennte, wässerige Schicht wurde mit der abgehobenen Kochsalzlösung vereinigt, mit Salzsäure angesäuert und eingedampft bis sich reichlich Chlornatrium abgeschieden hatte; dieses wurde abfiltrirt und mit wenig warmem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt und mit Natronlauge übersättigt, wobei sich ein wenig Oel abschied. Dieses wurde mit Aether extrahirt und die Lösung mit der ätherischen Lösung der Base vereinigt.

Einige Derivate des Tetrahydro-α-monaethylnaphtylamins.

Salzsaures Tetrahydro-α-monaethylnaphtylamins.

α-$C_{10}H_{11}NH(C_2H_5)$, HCl.

Die ätherische Lösung des Tetrahydro-α-monaethylnaphtylamins wurde mit wenigen Tropfen concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt; hierbei schied sich eine syrupöse Masse ab, die nach längerem Reiben der Gefässwandung jedoch krystallinisch erstarrte. Auf Thon verbracht wurden die Krystalle ganz weiss, anderenfalls kochte man die wässerige Lösung derselben etwas mit Thierkohle und filtrirte. Aus dem Filtrat schieden sich dann die Krystalle farblos ab. Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, besonders in heissem und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel beim langsamen Erkalten in grossen, glasglänzenden mehrere Centimeter langen, dicken Prismen, beim schnelleren Erkalten in Büscheln von radiär gestellten Nadeln ab, deren trocknes Pulver bei 118° schmolz. Beim längeren Erwärmen auf 80 — 90° verwittern die Krystalle unter Wasserabspaltung.

Platindoppelsalz.

$2[C_{10}H_{11}NH(C_2H_5)$, HCl$]PtCl_4$.

Die wässerige kalte Lösung des salzsauren Tetrahydro-α-monaethylnapthylamins wurde mit Platinchlorid versetzt; die Flüssigkeit blieb anfangs klar, schied jedoch beim Reiben der Glaswandung schöne, goldglän-

zende Blättchen des Platindoppelsalzes ab. Dieselben sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, zersetzen sich jedoch beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Platin.

Eine Platinbestimmung lieferte folgende Zahlen: 0,1374 g Substanz gaben 0,0349 g Platin.

Pt gefunden = 25,47 %. Berechnet 25,59 %.

Combination des nichthydrirten und des tetrahydrirten α-Monaethylnaphtylamins mit p-Diazobenzolsulfonsäure.

Suspendirt man α-Monaethylnaphtylamin in etwas alkalischem Wasser und versetzt mit wässeriger Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure, so scheidet sich das Natriumsalz des Farbstoffes ab, welches eine kirsch- bis scharlachrothe Farbe besitzt; säuert man an, so erhält man die violett gefärbte freie Säure. Verfährt man ebenso mit der hydrirten Base, so erhält man ein Natronsalz von orangerother Farbe, das eine Säure liefert, welche helianthinroth mit einem Stich in's Orange gefärbt ist.

Tetrahydro-α-monaethylnitrosonaphtylamin.

α-$C_{10}H_{11}N(NO)(C_2H_5)$.

4 g salzsauren Tetrahydro α-monaethylnaphtylamins wurden in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit der wässerigen Lösung von 1,7 g Natriumnitrit in der Kälte versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich hierbei etwas,

weshalb dieselbe mit kaltem Wasser gekühlt wurde. Es schied sich ein schweres gelbes Oel ab, das einen eigenthümlichen aromatischen, etwas betäubenden Geruch besitzt. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen und dieser im Vacuum verdunstet. Das hinterbliebene Oel färbte sich am Licht dunkel und erwies sich bei der Analyse als $C_{10} H_{11} N (N O) (C_2 H_5)$.

0,1368 g Substanz gaben 17,7 cc. N. bei einer Temperatur t = 17° und dem Barometerdruck B = 716 mm.

N gefunden = 14,13 %; berechnet = 13,73 %.

Mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt gab der Körper die Nitrosoreaction.

Suspendirt man das Oel in Salzsäure und erwärmt mit Zinn, so hellt sich die dunkle Flüssigkeit allmählich auf, indem salzsaures Tetrahydromonaethylnaphtylamin zurückgebildet wird. Nach Zusatz von Natronlauge wurde das abgeschiedene Oel ausgeäthert, die ätherische Lösung mit wenig Chlorwasserstoffsäure versetzt und das hierbei abgeschiedene Salz durch den Schmelzpunkt als salzsaures Tetrahydromonaethylnaphtylamin erkannt.

Nitrosotetrahydro-α-monaethylnaphtylamin wurde in alkoholischer Salzsäure einen Tag stehen gelassen. Es hatten sich dicke, glänzende, treppenförmig übereinandergelagerte gelbe Prismen abgeschieden. Die Lösung setzte beim Verdunsten die sämmtliche Substanz in goldgelben, seideglänzenden langen Nadeln ab. Das in Wasser leicht lösliche, salzsaure Nitrosamin wurde in wässeriger Lösung mit Thierkohle gekocht und mit Am-

moniak die Basis in gelben, krystallinischen Flocken gefällt, die aus Wasser in seideglänzenden, messinggelben Nadeln krystallisirten. Durch Reduktion erhält man einen Körper, der alle Reactionen eines aromatischen para-Diamins giebt (Methylenblau, Safranine etc.) Die Base schmilzt bei 119°.

Oxydation des Tetrahydro-α-monaethylnaphtylamins.

12 g α-Tetrahydromonaethylnaphtylamin wurden in sodahaltigem Wasser suspendirt und nun tropfenweise mit 4 procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich ein wenig, weshalb dieselbe mit Eiswasser gekühlt wurde. Die Farbe des Kaliumpermanganats verschwand anfangs beim Umschütteln momentan, indem sich reichlich Braunstein abschied und ein sehr intensiver Geruch von wahrscheinlich abgespaltenem Isonitril herrührend bemerkbar machte. Nachdem etwa 63 g Kaliumpermanganat (die Menge wurde analog der von Bamberger und Althausse beim α-Tetrahydronaphtylamin angewandten genommen) verbraucht waren, wurde der Braunstein abfiltrirt, verschiedentlich mit Wasser ausgekocht, das Filtrat und die Auszüge vereinigt, genau neutralisirt und eingedampft, darauf stark mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Da die entstandene Säure nur schwer von Aether aufgenommen wird, so muss man sehr oft ausschütteln, um die ganze Menge zu bekommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine Krystallmasse, die

gelblich weiss gefärbt und durch etwas Harz verunreinigt war. Dieselbe wurde zur Reinigung in heissem Wasser gelöst, die Lösung etwa 40 Minuten mit Thierkohle durchgekocht und abfiltrirt. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten zu Blättchen vereinigte Krystalle ab, die zwischen 148° und 149° schmolzen. Aus Wasser umkrystallisirt zeigten sie denselben Schmelzpunkt und setzten sich in sternförmigen Büscheln ab.

Ein Theil der Säure wurde in ammoniakalischem Wasser gelöst, das überschüssige Ammoniak weggekocht bis die Flüssigkeit neutral reagirte und Silbernitratlösung hinzugefügt. Es schieden sich sofort weisse, voluminöse Flocken des Silbersalzes ab, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich zusammenballten und am Boden des Gefässes absetzten. Abfiltrirt und getrocknet wurden dieselben analysirt: 0,2002 g Substanz gaben 0,1205 g Silber.

Ag gefunden = 60,19 %. Berechnet für adipinsaures Silber $AgCOO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOAg$ Ag = 60,00 %.

Eine Probe der gewonnenen Säure wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak genau neutralisirt und mit Kupfervitriollösung versetzt. Sofort fiel das blau-grün gefärbte Kupfersalz ($C_6H_8O_4Cu + 1H_2O$) aus, welches sich nach einigen Tagen in das himmelblaue Kupfersalz ($C_6H_8O_4Cu + 2H_2O$) verwandelt hatte. Dieses für die Adipinsäure so überaus charakteristische Verhalten, die Zusammensetzung des Silbersalzes, sowie der gefundene Schmelzpunkt lassen es wohl als zweifellos erscheinen, dass die erhaltene Säure Adipinsäure ist.

Die sauer ausgeaetherte Flüssigkeit wurde wieder

neutralisirt, noch etwas eingeengt, von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirt und das Filtrat mit Kupfervitriollösung versetzt. Nach einiger Zeit entstand ein grüner, flockiger Niederschlag, welcher abfiltrirt, getrocknet und mit Schwefelsäure erhitzt Kohlensäure und Kohlenoxyd abspaltete, also aus oxalsaurem Kupfer bestanden haben muss.

Constitution des Tetrahydro-α-monaethylnaphtylamins.

Das oben erwähnte Verhalten des Tetrahydro-α-monaethylnaphtylamins gegen Pflanzenfarbstoffe, Kohlendioxyd und p-Diazobenzolsulfosäure entspricht ganz dem Verhalten des Tetrahydro-α-naphtylamins gegen dieselben Agentien. Da nun beim Tetrahydro-α-naphtylamin die additionellen Wasserstoffatome sich in dem stickstofffreien Kerne befinden, so lassen die gleichen Eigenschaften des Tetrahydro-α-monaethylnaphtylamins darauf schliessen, dass auch in diesem Körper die addirten Wasserstoffatome in den stickstofffreien Kern eingetreten sind.

In der That wird auch diese Vermuthung zur vollen Gewissheit durch das Entstehen der Adipinsäure bei der Oxydation dieser tetrahydrirten Base.

Als zweites Versuchsobject wurde das von L. Landshoff[1]) entdeckte Dimethyl-α-naphtylamin gewählt, welches in folgender Weise dargestellt wurde:

Je 10 g reinen, trocknen, fein zerriebenen, salzsauren α-Naphtylamins wurden mit je 4,5 g Methylalkohols in Bombenröhren eingeschlossen und ungefähr 6 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich eine dunkelkirschrothe, fast durchsichtige syrupöse Masse gebildet, aus der durch Natronlauge das Dimetyl-α-naphtylamin als dunkel schmutzig-rothes Oel abgeschieden wurde. Beim Oeffnen der Röhren entwich aus denselben ein Gas, das mit bläulicher, grün gesäumter Flamme brannte und vielleicht in geringer Menge entstandener Naphtolmethylaether[2]) war, auf dessen Entstehen auch der Geruch des Röhreninhaltes nach Ammoniak und Trimethylamin hindeutet. Das so erhaltene, rohe α-Dimetyl-naphtylamin wurde mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, wobei dasselbe als klares, noch etwas röthlich gefärbtes Oel überging. Das schwere Oel wurde nun von der darüberstehenden, wässerigen Schicht getrennt und über Aetzkali getrocknet, wobei es nach längerem Stehen eine tief stahlblaue

1) L. Landshoff, Berl. Ber. XII, 644.
2) A. Hantzsch, Berl. Ber. XIII, 1348.

Farbe annahm unter gleichzeitiger Fluorescenz. Das trockne Oel wurde abgehoben, mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt (um etwa gebildetes Monomethylnaphtylamin und nicht angegriffenes Naphtylamin in die höher siedenden Acetylverbindungen überzuführen) und fractionirt. Es ging bei der Temperatur 274,5° (Th. i. D.) und dem Barometerdruck von 721 mm constant ein schön goldgelb gefärbtes Oel über, das ähnlich dem Dimethylanilin roch und etwas Petroleumfluorescenz zeigte. Die von L. Landshoff angegebene Blaufärbung der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid konnte ich ebensowenig constatiren wie P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting[1]).

Hydrirung des α-Dimetylnaphtylamins.

Die Hydrirung des α-Dimetylnaphtylamins wurde in derselben Weise vorgenommen wie beim α-Monaethylnaphtylamin.

Auf 10 g Base wurden 12 g Natrium und 170 g Amylalkohol genommen. Beim Eintragen des Natriums hatte sich die Flüssigkeit orange gefärbt, doch verschwand im Laufe der Operation diese Farbe wieder, indem zugleich Ammoniak resp. Methylamin frei wurde, das durch den Geruch und seine alkalische Reaction auf Curcumae- und Lackmuspapier erkannt wurde.

Die aetherische Lösung der hydrirten Base zeigte

---

1) P. Monnet, F. Reverdin, E. Nölting, Berl. Ber. XII, 2306.

eine sehr starke Fluorescenz, war im auffallenden Lichte dunkelblattgrün, im durchfallenden schmutzig roth. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die Base fractionirt. Die Hauptmenge derselben ging zwischen 261° und 263° über, ein kleinerer Theil zwischen 263° und 360° und der zähflüssige Rest oberhalb der Thermometergrenze unter Zurücklassung eines theerartigen Productes. Die über 263° übergegangene Menge wurde nicht weiter verarbeitet. Die von 261°—263° überdestillirte Hauptmenge wurde nochmals fractionirt, und es ging bei einem Barometerdruck von 721 mm und der Temperatur von 261—262° (Th. i. D.) ein annähernd farbloses, sehr stark lichtbrechendes Oel über, das sich bei der Analyse als Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin erwies.

0,3429 g Substanz gaben 1,0328 g Kohlendioxyd und 0,2842 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N(CH_3)_2$:		Gefunden:	
C =	82,28 %	C =	82,14 %
H =	9,71 %	H =	9,25 %

Um das Tetrahydro-α-dimetylnaphtylamin von anhaftenden basischen Verunreinigungen zu befreien, ist es vortheilhaft, dasselbe vor dem Fractioniren mit etwas Essigsäure zu waschen, welche die hydrirte Base nicht angreift.

Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin ist eine tertiäre Base, besitzt einen laugenartigen Geruch, der etwas an Anis und Piperidin erinnert und unterscheidet sich nicht sehr wesentlich von der nicht hydrirten Mutter-

substanz. Wie diese vermag sie nicht Kohlensäure zu fixiren, übt auf Pflanzenfarbstoffe keine Veränderung aus und ist im Stande, mit p-Diazobenzolsulfosäure Farbstoffe zu bilden, welche sich allerdings im Farbenton von denen der Muttersubstanz unterscheiden, indem dieselben heller, mehr gelb gefärbt sind.

Derivate des Tetrahydro-α-dimetylnaphtylamins.

Salzsaures Salz.

Eine kleine Menge des Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamins wurde in Aether gelöst und unter Kühlung mit wenig conc. Salzsäure versetzt. Hierbei fiel das salzsaure Salz als dunkel gefärbtes, syrupöses Oel aus, das auch nach längerem Stehen und Reiben mit Glasstab keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

Auch hierin zeigt die hydrirte Base dieselbe Eigenschaft wie die nicht hydrirte, welche ebenfalls kein krystallisirbares salzsaures Salz liefert.

Platindoppelsalz.

Die wässerige Lösung des salzsauren Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamins wurde mit Platinchlorid versetzt. Hierbei schied sich das Chloroplatinat sofort in harzigen Klumpen ab, die sich jedoch beim Reiben mit einem Glasstab augenblicklich in orangegelbe, krystallinische Flocken umwandelten.

Eine Platinbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1497 g Substanz exiccatortrocken gaben 0,0384 g met. Platin.

Berechnet für 2 $[C_{10}H_{11}N(CH_3)_2HCl]PtCl_4$.

Pt = 25,59 %. Gefunden = 25,65 %.

Das Platindoppelsalz ist löslich in Wasser, wird jedoch beim Kochen reducirt unter Abscheidung von met. Platin.

Combination mit p-Diazobenzolsubfosäure.

1 g Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin wurde mit einer wässerigen Lösung von 1,6 g p-Diazobenzolsulfosäure versetzt, das Gemisch einige Zeit stehen gelassen, etwas Sodalösung zugefügt und nach abermaligem Stehen verdünnte Schwefelsäure bis zur sauern Reaction eingetragen. Da noch geringe Mengen der Base unverändert waren, wurde die Lösung durch ein angefeuchtetes Filter gegossen, auf dem die Oeltröpfchen hängen blieben. Das Filtrat wurde durch Zusatz von Natronlauge alkalisch gemacht, wodurch die vorher dunkelrothe Farbe in orange überging. Durch Hinzufügen von concentrirter Kochsalzlösung wurde dann das Natriumsalz $C_6H_4<^{N=N-C_{10}H_{10}N(CH_3)_2}_{SO_3Na}$ des Farbstoffes in glänzenden, gelben Blättchen abgeschieden.

Combinirt man in derselben Weise die nicht hydrirte Base mit p-Diazobenzolsulfosäure, so erhält man ein Natriumsalz, welches eine fleischrothe Farbe besitzt und beim Ansäuern in die violettroth gefärbte freie Säure übergeht.

Verhalten der Base gegen Kohlensäure.

Leitet man durch die aetherische Lösung des Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamins feuchtes Kohlendioxydgas hindurch, so ist selbst nach mehrstündigem Einleiten keine Veränderung derselben zu bemerken und man erhält nach dem Abdunsten des Aethers die Base unverändert zurück.

Verbindung mit Jodmethyl.

Gleiche kleinere Gewichtstheile Methyljodid und Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin wurden im Einschmelzrohr 2 Stunden lang auf 90—100° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt zu einer krystallinischen Masse erstarrt, der noch etwas Oel anhaftete. Nachdem durch Aufstreichen des Krystallbreies auf Thon das Oel zum grössten Theil, durch Waschen der Krystalle mit Aether der Rest entfernt war, hinterblieben diese als goldgelbe Blättchen.

Da dieselben sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzten, in kaltem Wasser fast unlöslich waren, aus Alkohol und anderen Lösungsmitteln sich nur zum geringen Theil wieder ausschieden, die ursprünglichen Blättchen aber mit Jodflittern vermischt waren, so wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Verhalten gegen Brom.

0,5 g Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin wurden in Chloroform gelöst und mit 0,5 g chloroformgelöstem Brom unter Kühlung tropfenweise versetzt. Die Flüssig-

keit erwärmte sich ziemlich stark und nahm eine malachitgrüne Farbe an, die anfangs beim Umschütteln wieder verschwand, nach dem Eintragen des gesammten Broms jedoch verblieb. Um mechanisch anhaftendes Brom zu entfernen wurde die Lösung mit schwefliger Säure und Wasser gewaschen, das Chloroform darauf verdunstet und der hinterbliebene, syrupöse Rückstand im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen; doch war derselbe im Verlauf von 24 Stunden noch nicht fest geworden.

Um festzustellen, ob Brom sich additionell an die Base angelagert hatte, wurde die syrupöse Masse in Alkohol gelöst und mit reinem Aetzkali gekocht. Da sich aber hierbei kein Bromkali abschied, so muss auch das Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin zu den nicht partiell hydrirten Basen gerechnet werden.

Constitution des Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamins.

Da die wesentlichen Reactionen des Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamins sämmtlich denen des Tetrahydro-α-monaethylnaphtylamins analog sind, so kann man auch hier die Annahme machen, dass der stickstofffreie Kern derjenige ist, der die vier additionellen Wasserstoffatome trägt. Von einer Oxydation, deren Resultat die Constitution der Base beweisen würde, wurde hier abgesehen.